第28卷 第4期 2016年7月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.28 No.4 Jul. 2016

模拟油田CO_2/H_2S环境15Cr油管腐蚀行为研究

赵雪会[1,2] 冯耀荣[1,2] 尹成先[1] 韩 燕[1]

1. 石油管工程技术研究院 石油管工程重点实验室 西安 710077;
2. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室 西安 710049

摘要:利用电化学动电位测试技术和高温高压失重法研究了15Cr合金油管在CO_2以及与H_2S共存环境下的腐蚀行为和变化趋势,分析了H_2S与CO_2不同时间间隔共存后对材料腐蚀性能的影响。结果表明:在实验溶液中先加入CO_2,当腐蚀电位稳定后再加入H_2S腐蚀介质时,材料阳极钝化区不稳定;当先加入CO_2且时间间隔10 min后加入H_2S介质时,材料阳极钝化区域呈现相对较稳定的状态,维钝电流密度相对减小。材料在应力状态下的腐蚀电位相对非应力状态明显下降,并且腐蚀电流密度右移,耐蚀性相对下降。高温高压实验结果表明,应力的存在促进了腐蚀程度的加剧,平均腐蚀速率明显增大。材料在加载80%σ_s应力且当H_2S浓度达1 MPa时,试样表面出现明显的点蚀坑,试样发生应力腐蚀断裂。

关键词:油管 应力腐蚀 高温腐蚀 钝化 点蚀
中图分类号:TG172 **文献标识码**:A **文章编号**:1002-6495(2016)04-0325-07

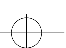
Corrosion Behavior of Tubing Steel 15Cr in Artificial Formation Water Solutions Containing CO_2/H_2S

ZHAO Xuehui[1,2], FENG Yaorong[1,2], YIN Chengxian[1], HAN Yan[1]

1. The Key Laboratory of Petroleum Engineering, Tubular Goods Research Institute of CNPC, Xi'an 710077, China;
2. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

Abstract: Corrosion behavior of tubing steel 15Cr was studied in artificial formation waters containing CO_2 and H_2S by electrochemical test technique and weight loss method. The results show that after the open circuit potential of the anode in a solution saturated with CO_2 reached a stable level, the addition of H_2S could induce the anode passivation region to be apparent unstable; however in a solution, to which H_2S was added in 10 min after the solution was saturated with CO_2, the anode presented a relatively stable passivation region with less passivation current density in the contrast to the above case. With different applied tensile stresses the corrosion potential of the steel shifted relatively negative with increasing corrosion current density in comparison with those without stress. The high temperature corrosion tests showed clearly that the stress promoted the corrosion reaction; by a condition with P_{H_2S} of 1 MPa and applied stress of 80%σ_s, the steel would clearly suffered from stress corrosion cracking and correspondingly, apparent pitting corrosion was observed in the stress concentration zone on the specimen surface.

定稿日期:2015-11-23
基金项目:国家支撑计划项目 (2015BAE03B00) 和中国石油集团公司技术开发项目 (2014A-4214) 资助
作者简介:赵雪会,女,1973年生,高级工程师
通讯作者:赵雪会,E-mail:zhaoxuehui@cnpc.com.cn,研究方向为管材腐蚀与防护
DOI:10.11903/1002.6495.2015.322



Key words: tubing, stress corrosion, high temperature corrosion, passivation, pitting corrosion

1 前言

随着高温、深井以及较为苛刻环境的油田的不断开发使用，腐蚀问题一直是油气田勘探开发、深入开采遇到的焦点问题。每年因油套管材腐蚀失效造成的严重事故、环境污染以及人员伤亡给国家带来较大的经济损失和恶劣的影响[1,2]，因此结合油田井况的恶劣化，为了顺畅开展原油的开采和开发，研究、开发较为科学合理的安全高效的防腐措施是当前亟待解决的关键问题[3,4]。目前国内外采取的防腐措施主要有加注缓蚀剂、涂层、非金属管以及使用高级的金属耐蚀合金管材。但是每种防腐措施或方法都存在相对的优缺点，对多种防腐措施从经济成本和使用年限角度对比分析，耐蚀合金管材从耐蚀性以及长期维护方面对比，其累计成本相对远低于其他几种防腐措施的累计投资费用[5-8]。近年来国内外技术专家相继开发了不同级别的耐蚀合金，开发的低Cr合金、13Cr、22Cr以及耐蚀性较好的镍基合金，分别对应不同的油田工况环境得到了应用[9-12]。但是油田环境的复杂性决定了不同种管材使用范围的异同，因此在实际应用过程中存在管材的不适用性，即选用高一级材料则存在大材小用，而低一级则耐蚀性能不够。15Cr油井管材则是响应油田的需求而新近开发生产的一种管材[13]，主要针对含CO_2以及微量H_2S含量环境应用，是介于目前常用的13Cr和高含Cr耐蚀合金之间的一种耐蚀合金。目前国内外部分管厂已经研发并进行了生产试制，以期适用油田环境而得到广泛应用。因此开展15Cr油套管材的基本性能尤其是腐蚀环境下的腐蚀行为研究具有重要的现实意义。目前油管在服役时处在不同开采阶段其腐蚀环境会发生变化，油田现场服役井管柱存在先接触CO_2介质后逐渐出现与H_2S气体共存环境，因此研究CO_2与H_2S共存的不同时性对管柱的腐蚀性能也具有重要的现实意义，同时为油田油套管材的合理选用、提高油田管材的适用性标准具有有力的理论借鉴和技术支撑。

2 实验方法

实验材料为油田商用国产15Cr不锈钢油管，其化学成分 (质量分数，%) 为：C 0.02，S 0.003，N 0.04，P 0.01，Si 0.24，Cr 15.1，0 Mn.26，Ni 6.3，Mo 2.01，Cu 0.88，Ti 0.01，V 0.05，Nb 0.08，Fe余量。材料的金相组织主要为回火马氏体和铁素体，同时也存在少量非金属夹杂。

电化学工作电极为面积1 cm^2的方形试样，另一面用铜导线焊接，并用环氧树脂涂封所有非工作面。试样工作面逐次用600~1000#SiC水性砂纸打磨，丙酮除油后用蒸馏水冲洗，干燥，备用。实验介质为饱和CO_2模拟地层水溶液。

动电位极化曲线采用M273型恒电位仪和与其配套的352 SoftCorr III软件测试系统测定。采用三电极体系，试样为工作电极，参比电极为氯化银电极 (Ag-AgCl)，石墨棒为辅助电极，动电极扫描速率为0.3 mV/s。实验是在H_2S与CO_2共存的$NaCl+H_2S+CO_2$溶液体系中进行的电化学性能测试。实验溶液依据油田环境离子浓度用去离子水配制，溶液Cl^-浓度为20 g/L，实验温度90 ℃。实验前对实验溶液用高纯N_2进行完全除氧，一般采用1 L溶液除氧30 min。然后再依据实验要求通入高纯CO_2至饱和，加入不同浓度的H_2S (实验室用Na_2S对应量代替)。测试条件分两组进行，一组为在饱和CO_2溶液中待试样的开路电位稳定后加入H_2S，当体系稳定后开始测试；另一组实验条件为在饱和CO_2溶液中试样放置约10 min后随即加入H_2S。实验过程中测试容器保持密闭状态。

失重法装置采用34.4 MPa高温高压釜，实验条件为模拟油气井下实际工况。试样用金相砂纸逐级打磨至镜面，实验前先通入高纯氮10 h以上除氧，再装上试样并将高压釜密封，继续通入氮气除氧，再分别通入CO_2和H_2S至实验浓度，升温至所需温度，实验结束后将试样表面用蒸馏水冲洗除去腐蚀介质，除水、烘干，除去腐蚀产物膜后，用FR2300MK型电子天平称重，计算试样失重和平均腐蚀速率，用VEGA II型扫描电子显微镜 (SEM) 观察其表面腐蚀形貌。实验所用化学试剂及气体均为分析纯。

试样的应力状态是采用四点弯曲加载方式实现，加载示意图如图1所示，试样尺寸为 (115±1) mm

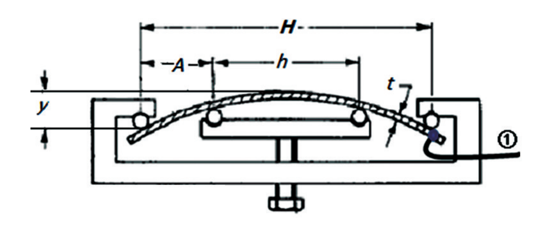


图1 四点弯曲应力加载示意图

Fig.1 Diagram of four point bending stress loading

长，(15±1) mm宽；电化学应力状态下试样的准备需焊接导线，作为工作电极接头并且试样表面仅暴露h长度的应力集中区域，其余部分用环氧胶涂封。实验前所有试样需进行表面打磨、脱脂和清洁。

3 结果与讨论

3.1 CO_2/H_2S共存条件下极化曲线

3.1.1 H_2S对材料腐蚀行为的影响　图2所示为在饱和CO_2的溶液介质中两种测试条件下的材料的极化曲线。试样在饱和CO_2溶液中待开路电位稳定后加入浓度为30 mg/L $Na_2S\cdot 9H_2O$的极化特征曲线，材料的腐蚀电位E_{corr}=−506 mV。阳极曲线出现不稳定的钝化区域，可见材料表面钝化膜的破裂与自修复存在动态平衡，从阳极曲线斜率可见腐蚀电流密度随电位的升高小幅度增大，说明材料表面钝化膜的形成只是缓解了腐蚀的程度，而局部微腐蚀仍然存在，说明钝化膜层存在明显的电子传递通道。而当阳极电位增大到−172 mV时 (O点)，膜层的自修复能力处于优势，腐蚀电流密度开始减小，试样表面处于稳定钝化状态，其维钝电流密度I_p=8.5×10^{-5} A/cm²。当阳极电位升到临界点蚀电位时，钝化膜层破裂，腐蚀电流密度瞬间增大。

试样在饱和CO_2溶液中放置10 min后立即加入浓度为30 mg/L的$Na_2S\cdot 9H_2O$后所测的极化曲线，可见材料腐蚀电位E_{corr}相对下移，E_{corr}=−600 mV，阳极溶解区相对很小，随阳极电流的增大电位很快达到钝化电位 (E_p)，进入钝化状态。阳极钝化特征显示材料有很好的钝化特性，能够阻碍材料进一步的腐蚀，其维钝电流密度I_p维持在一个相对稳定值，说明表面钝化膜层比较致密，完全阻碍了介质与材料之间的电子传递。其中材料的I_p=8.9×10^{-6} A/cm²。从图2也可看出材料的临界点蚀电位 (E_{pit}) 相对有降低趋势，说明材料在不同的腐蚀条件下点蚀敏感性不同。

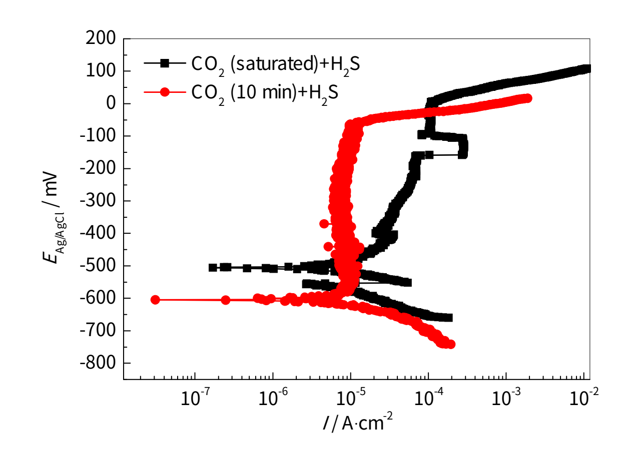


图2 CO_2与H_2S不同时间间隔共存环境下材料的极化曲线

Fig.2 Potentiodynamic polarization curves of specimens in a different conditions

对比两种曲线的阳极钝化区域的腐蚀特征对比，后者钝化特征相对较好，其实验条件在于试样在饱和CO_2条件下放置短时间即刻加入H_2S气体，而前者是试样在饱和CO_2条件基本达到稳定后加入H_2S气体，可见在同样实验条件下当试样表面处于不同状态时加入腐蚀性H_2S气体，对材料的腐蚀性能有明显影响。试样在饱和CO_2条件下稳定时，体系发生如式 (1)~(4) 反应，表面迅速反应生成碳酸盐产物[14]。随着反应的不断进行，试样表面电位趋于稳定。当加入H_2S时，溶液pH值降低，在酸性溶液中部分裸露基体或缝隙处材料与H_2S反应，生成硫化物腐蚀产物，同时溶液的电离又存在碳酸的生成，促进$FeCO_3$的生成。因此膜层的生成与溶解存在不稳定的动态反应，最终表面膜层趋于平衡状态。

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \tag{1}$$

$$H_2CO_3 + e^- \rightarrow H^+ + HCO_3^- \tag{2}$$

$$H + H \rightarrow H_2\uparrow \tag{3}$$

$$Fe + H_2CO_3 \rightarrow FeCO_3 + H_2 \tag{4}$$

而当试样放置于CO_2溶液中短时间隔即刻加入H_2S时，体系反应机理与前者不同，HS^-的吸附能力特别强，在酸性溶液中，HS^-优先吸附于铁电极产生阳极放电，生成非化学计量硫化亚铁 (Fe_xS_y) 产物膜，覆盖在基体表面。同时由于硫原子供电子能力强，容易与基体铁原子或产物膜中铁离子形成配位键，使腐蚀产物膜的附着力增大。同时随着反应的进行，电极表面S^{2-}浓度的降低，使得Fe^{2+}浓度过剩，与饱和溶液中CO_3^{2-}、HCO_3^-反应生成大量$FeCO_3$，由于沉积速度相对较慢，晶粒较细，容易沉积在硫化物的缺陷部位，使得产物膜致密度提高，有效阻碍或减缓了基体表面与介质的电子传递通道，使得表面处于相对钝化状态。

3.1.2 应力状态下极化曲线　油管柱通常都是在拉伸应力与腐蚀环境介质的联合作用下服役的，因此为了研究管材在应力状态下以及腐蚀介质耦合作用下的腐蚀性能的变化，本实验在模拟工况条件下研究了不同加载应力状态下的电化学腐蚀性能，并与非应力状态下材料的性能进行了比较。实验溶液Cl^-浓度为20 g/L，实验介质分别为CO_2和H_2S/CO_2共存条件。在CO_2条件下，加载应力分别为80%σ_s (屈服强度) 和90%σ_s，极化曲线如图3所示。从

测试结果可见试样在不同应力状态下E_{corr}相对未加载应力试样明显降低，其中未加应力时E_{corr}=−400 mV，加载应力80%σ_s时E_{corr}=−453 mV，加载90%σ_s应力时，80 ℃ E_{corr}=−495 mV，90 ℃时E_{corr}=−475 mV。在60 ℃且80%σ_s应力状态下，试样的I_p相对非应力状态下的结果没有出现增大趋势，I_p基本稳定，且E_{pit}与未加应力的试样相近，$E_{pit\text{-}1.2}$=27 mV。当加载应力至90%σ_s且温度升至80和90 ℃时，试样的阳极活化区增大，腐蚀电流密度随电位的增大而明显增大，逐渐分别在E点(−450 mV)、F点(−327 mV)开始进入钝化状态。相比可见相对未加应力的试样，加载应力的I_p明显右移，腐蚀电流密度相对增大，说明在应力状态下试样的耐蚀性明显下降。二者临界点蚀电位E_{pit}变化不大，$E_{pit\text{-}3.4}$= 5 mV，相对前面低应力状态下有下降趋势。并且比较可见，在相同应力状态下温度升高促进腐蚀程度加重，腐蚀电流增大。这结果说明试样在应力状态下，表面活性增大，加快了材料与介质的反应进程。

图4为H_2S/CO_2共存条件下试样在应力及未加应力状态下的极化曲线，应力状态下的加载力为90%σ_s，可明显看出，应力状态下极化曲线相对后者腐蚀电位向负向移动，腐蚀电流密度向右移动，说明试样在应力状态下表面能升高，与环境介质自由能差减小，促进腐蚀更容易进行。与CO_2条件下结果相比，H_2S/CO_2共存条件下试样在未加应力和应力状态下腐蚀电位E_{corr}均有下降趋势，其中未加应力时E_{corr}=−500 mV，加载应力为90%σ_s时E_{corr}=−584 mV，说明在酸性H_2S环境下，材料表面由于H^+的吸附与去极化作用，阴极反应加强，加速了阳极活性反应，导致材料腐蚀性能下降，同时腐蚀介质H_2S是导致材料应力腐蚀开裂的主要因素之一。

3.2 高温高压腐蚀模拟实验

3.2.1 平均腐蚀速率 实验时测试样品分为挂片和四点弯曲应力试样两种，应力试样加载力为80%σ_s。高温高压实验条件为：P_{CO_2}=4 MPa，P_{H_2S}分别为0.1、0.5和1 MPa，实验温度为150 ℃，Cl^-浓度采用油田较苛刻的浓度值150 g/L，实验周期为360 h。实验结束后，从高压釜取出试样，清洗除膜后利用失重法计算试样的平均腐蚀速率。两种状态下试样平均腐蚀速率如表1所示，表明随着H_2S浓度的增大，腐蚀速率逐渐增大。

3.2.2 腐蚀形貌分析 实验后试样表面呈现不同色泽腐蚀产物，宏观/微观形貌见图5所示，表面肉眼可见打磨痕迹，说明腐蚀产物较薄，SEM结果

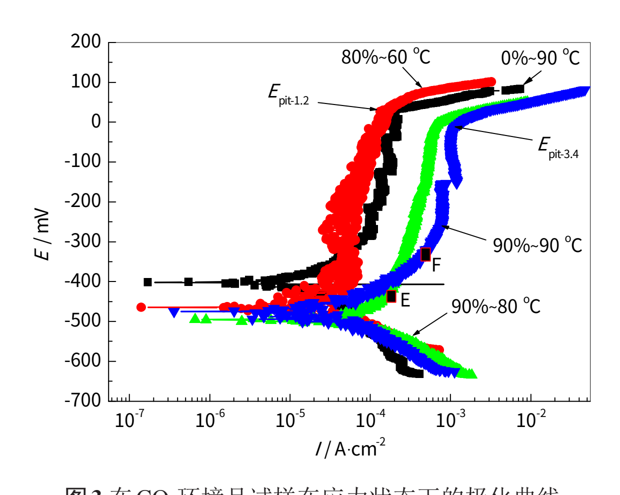


图3 在CO_2环境且试样在应力状态下的极化曲线

Fig.3 Potentiodynamic polarization curves of specimen under stress in CO_2 solution system

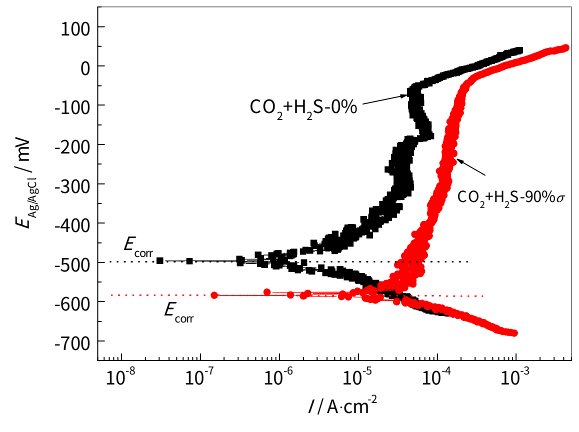


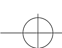
图4 在CO_2+H_2S共存环境且试样在应力状态下的极化曲线

Fig.4 Potentiodynamic polarization curves of specimen under stress in H_2S+CO_2 solution system

表1 高温高压条件下试样平均腐蚀速率

Table 1 Average corrosion rates of specimen at high temperature and high pressure

Number	Experimental condition		Average corrosion rate / mm·a^{-1}	
			80%σ_s	0%
1	P_{CO_2}=4 MPa	P_{H_2S}=0.1 MPa	0.0019	0.0012
2	T=150 ℃	P_{H_2S}=0.5 MPa	0.0032	0.0017
3	t=360 h	P_{H_2S}=1 MPa	Crack	0.0290



可见产物膜平整且无点蚀坑或局部腐蚀现象。通过能谱EDS对产物膜组成元素分析，可见随H_2S浓度的增加，产物膜中含S量逐渐增大，分别为0.8，1.5，2.8 (原子分数，%)，表明H_2S促进了材料与介质的反应程度。观察应力状态试样，当实验气体H_2S浓度增大到1 MPa时试样出现断裂现象，断裂位置为中心应力集中区。同时在试样断裂区域附近发现点蚀特征，见图6所示。

图7为高温高压条件下试样在外加应力状态下断裂的腐蚀形貌及能谱分析。可明显看出试样表面断裂处及附近区域均有白色的腐蚀产物生成 (如图7a中A区域)，在SEM高倍放大下可见白色产物微观形貌如图7b所示，EDS分析白色产物主要由S和Fe组成 (图7c)，推断为多相硫化物产物。相比可见试样表面黑褐色产物区域，EDS分析主要为Fe、C、O及Cr，S含量相对较低 (图7d)，推断为表面产物主要为硫化物和碳酸盐混合物。由此说明在材料表面应力集中区域，表面活性较强，H_2S与基体材料的化学反应相比CO_2的反应要剧烈。H_2S在溶液中的溶解使得溶液呈酸性，H^+在表面的吸附及H原子的渗透，并与应力存在的协同作用大大促进了阳极溶解过程，加速了S^{2-}与基体材料的化学反应，在活性较强的应力集中区生成较多的硫化物。因此在应力与腐蚀介质的共同作用下，试样表面局部腐蚀的不断加深促使了裂纹的扩展，最终导致断裂。H_2S在溶液中的反应机理如式 (5)~(9) 所示。

$$Fe+H_2S \rightarrow Fe+H_2S_{adsorbed} \tag{5}$$

$$Fe+H_2S_{adsorbed} \rightarrow Fe+HS^-_{adsorbed}+H^+_{adsorbed} \tag{6}$$

$$Fe+HS^-_{adsorbed}+H^+_{adsorbed} \rightarrow FeHS^-_{adsorbed}+H^+_{adsorbed} \tag{7}$$

$$FeHS^-_{adsorbed}+H^+_{adsorbed} \rightarrow FeHS^+_{adsorbed}+H_{adsorbed}+e^- \tag{8}$$

$$FeHS^+_{adsorbed}+H_{adsorbed}+e^- \rightarrow FeS_{adsorbed}+2H_{adsorbed} \tag{9}$$

通过扫描电镜观察试样断口微观形貌，如图8a所示，明显可见断口处形貌呈现“冰糖”晶粒状，此形貌为沿晶脆性断裂特征，说明材料发生了脆性断裂。表明在H_2S环境氢通过应力诱导扩散富集在晶界，降低沿晶裂纹形核表面能。同时观察到大部分断口区域已被腐蚀产物覆盖，如图8b所示，说明在实验周期360 h之内，试样已经发生应力腐蚀断裂，断口暴露在腐蚀介质中被腐蚀。图8c为断口表面腐蚀产物能谱分析，可见主要为Fe和S，说明腐蚀产

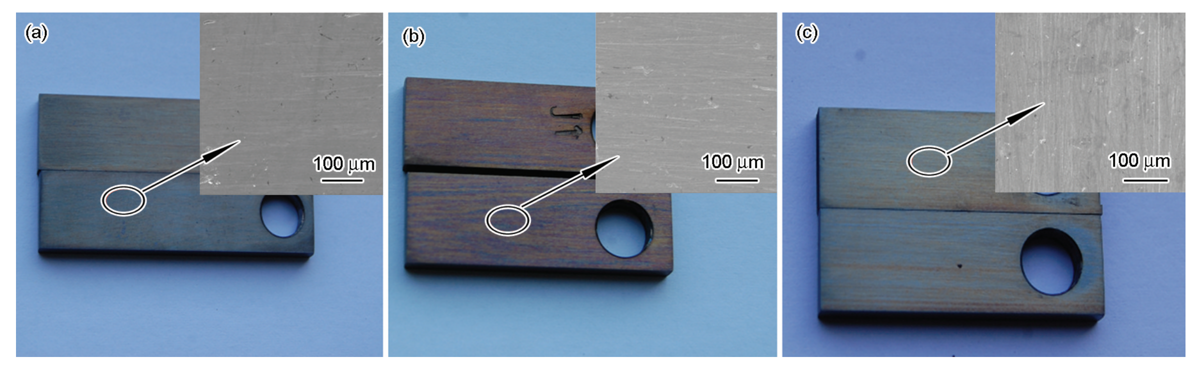


图5 材料在不同H_2S浓度下实验后的宏观/微观形貌

Fig.5 Macro/micro morphologies of samples at different concentrations of H_2S: (a) P_{H_2S} =0.1 MPa; (b) P_{H_2S} =0.5 MPa; P_{H_2S} =1 MPa

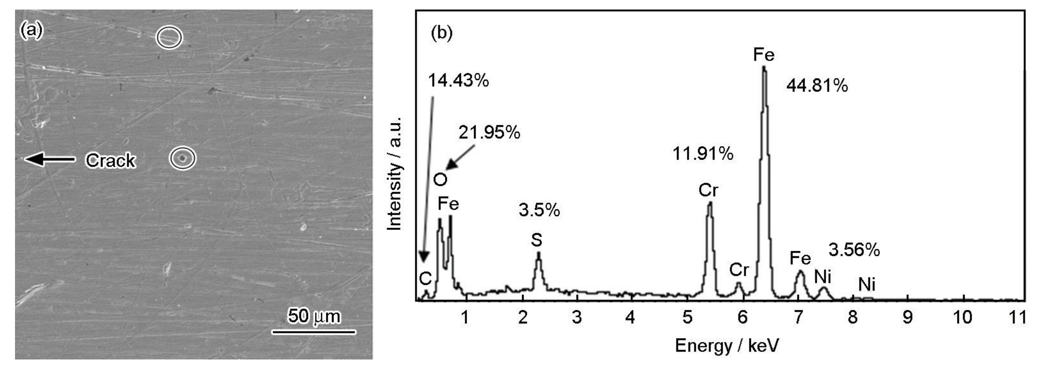


图6 应力状态试样临近裂纹断裂处表面微观形貌及EDS分析

Fig.6. Micro morphology (a) and EDS analysis (b) of samples under stress near crack surface

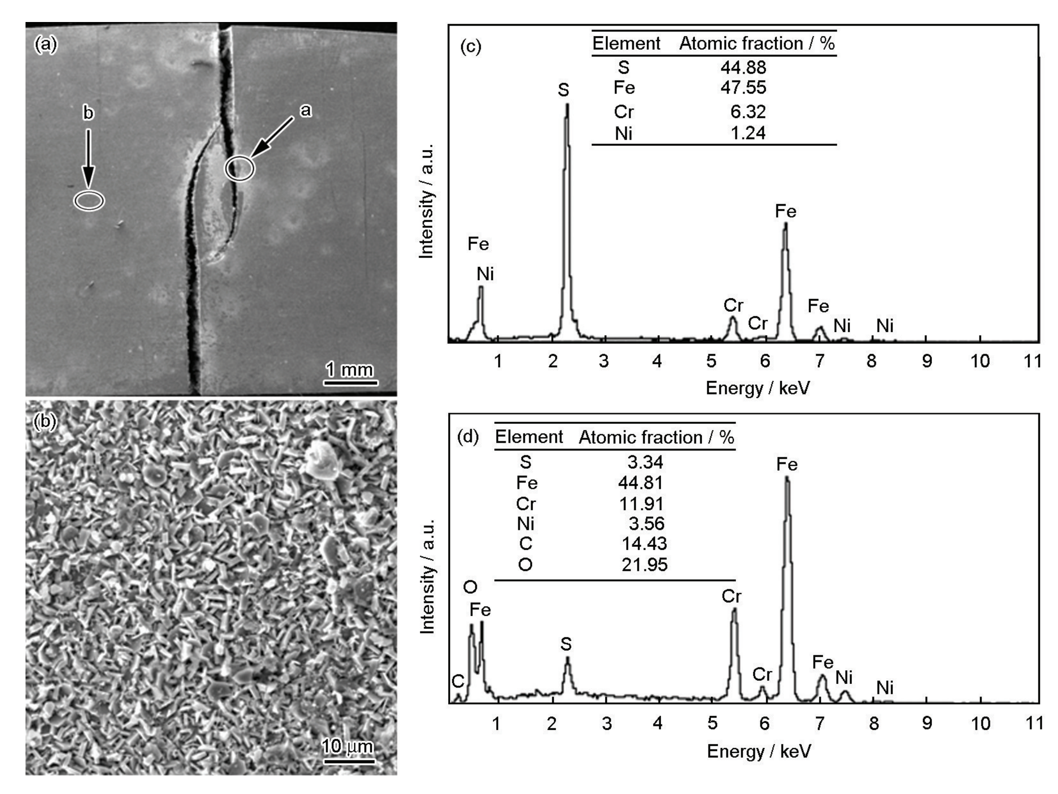


图7 高温高压条件试样在外加应力状态下断裂的SEM形貌及EDS分析

Fig.7 Corrosion morphologies (a, b) and EDS analysis (c, d) of specimen under stress state at high temperature and high pressure conditions, (P_{CO_2} =4 MPa, P_{H_2S} =1 MPa, t=150 ℃)

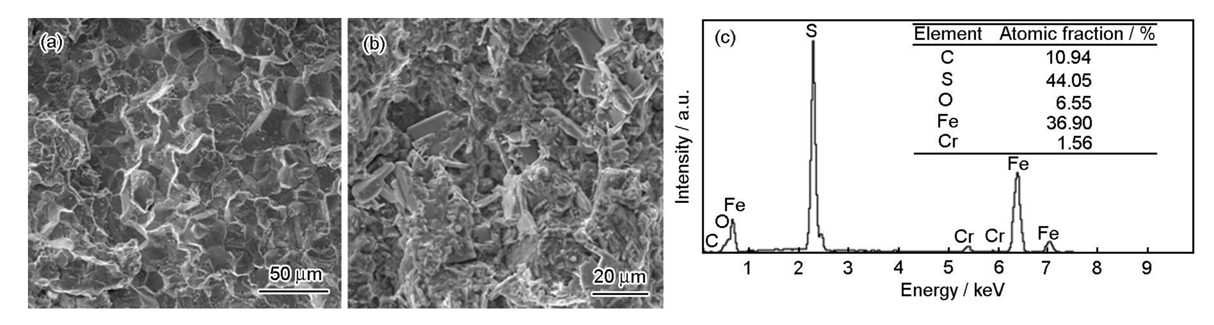


图8 试样断口SEM形貌及EDS分析

Fig.8 Corrosion morphologies (a, b) and EDS analysis (c) of fracture

物主要由硫化物组成。同时也说明在该H_2S分压环境下，材料不耐应力腐蚀开裂，因而不适应在该实验条件下使用。

4 结论

(1) 在饱和CO_2溶液中待材料腐蚀电位稳定后加入H_2S，材料阳极钝化区域不稳定。试样在饱和CO_2溶液中稳定10 min后即刻加入H_2S，材料阳极钝化区呈现相对较稳定的状态，其维钝电流密度相对前者左移。

(2) 在CO_2和H_2S/CO_2共存环境下，应力状态下材料腐蚀电位相对非应力状态下明显下降，阳极钝化电流密度相对右移，耐蚀性下降。含H_2S环境下材料耐蚀性明显弱于CO_2环境。

(3) 高温高压结果表明应力的存在促进了腐蚀程度的加剧，平均腐蚀速率明显增大。15Cr材料在加载80%σ_s应力且当H_2S浓度达1 MPa时，表面出现明显的点蚀坑，试样发生应力腐蚀断裂。

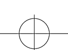
参考文献

[1] 周卫军, 严密林, 王成达. N80抗硫油管钢在含CO_2、微量H_2S及高浓度Cl^-腐蚀介质中的腐蚀行为 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 19(3): 192

[2] 张忠铧, 黄子阳, 孙元宁等. 3Cr抗CO_2和H_2S腐蚀系列油套管开发 [J]. 宝钢技术, 2006, (3): 5

[3] Stephen N S, Michael W J. Corrosion of carbon steel by H_2S in CO_2 containing oilfield environments [A]. Corrosion2006 [C]. San Diego, 2006, 06115

[4] Zhu S D, Fu A Q, Yin Z F, et al. Corrosion of N80 carbon steel in



oil field formation water containing CO_2 in the absence and presence of acetic acid [J]. Corros. Sci., 2011, 53: 3156

[5] 相瑞, 罗东坤, 魏丹. 基于典型集输管线腐蚀状况的防腐措施经济性评价 [J]. 安全与环境学报, 2013, 13(5): 207

[6] 雷晓维, 张娟涛, 白真权等. 喹啉季铵盐酸化缓蚀剂对超级13Cr不锈钢电化学行为的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015, 27(4): 358

[7] 刘鹏刚, 蒲万芬, 倪积慧. 南梁油田油井腐蚀原因分析与防护措施 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015, 27(3): 283

[8] 郭崇晓, 张燕飞, 吴泽. 双金属复合管在强腐蚀油气田环境下的应用分析及其在国内的发展 [J]. 腐蚀全面控制, 2010, 24(2): 13

[9] Thiago J M, Chauvea E, Mantel M, et al. Corrosion and metallurgical investigation of two supermartensitic stainless steels for oil and gas environments [J]. Corros. Sci., 2014, 81: 152

[10] Machuca L L, Bailey S I, Gubner R. Systematic study of the corrosion properties of selected high-resistance alloys in natural seawater [J]. Corros. Sci., 2012, 64: 8

[11] Ningshen S, Sakairi M, Suzuki K, et al. The corrosion resistance and passive film compositions of 12% Cr and15% Cr oxide dispersion strengthened steels in nitric acid media [J]. Corros. Sci., 2014, 78: 322

[12] 王峰, 韦春艳, 黄天杰等. H_2S分压对13Cr不锈钢在CO_2注气井环空环境中应力腐蚀行为的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 34(1): 46

[13] 荣海波, 李娜, 赵国仙等. 超级马氏体15Cr不锈钢超深超高压高温油气井中的腐蚀行为研究 [J]. 石油矿场机械, 2011, 40(9): 57

[14] 马丽萍, 王永清, 赵素惠. CO_2与H_2S在井下环境中共存时对油管钢的腐蚀 [J]. 西部钻探工矿, 2006, 127(11): 50

